

PAT-NO: JP359178448A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59178448 A

TITLE: PHOTOPOLYMERIZABLE IMAGE FORMING COMPOSITION

PUBN-DATE: October 9, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ARAKI, YASUHIKO

YANAGISAWA, KUNIO

SHIYOUHI, HAJIME

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEKISUI CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP58054709

APPL-DATE: March 30, 1983

INT-CL (IPC): G03C001/68, C08F002/50 , G03F007/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable cross-linking and color development without deteriorating sensitivity by incorporating a binder, a photopolymerizable monomer, a photopolymn. initiator, a leuco dye, and further, a specified light activating agent having a light absorption wavelength region different from that of the photopolymn. initiator in order to manufacture a printing plate or a printed circuit board.

CONSTITUTION: A compsn. contains a binder, such as poly(meth)acrylate or cellosic polymer, a monomer having at least one photopolymerizable ethylenic group, a photopolymn. initiator, such as benzophenone, a leuco dye, and

further, a cyanoaromatic compd. type light activating agent having a light absorption wavelength region different from that of said initiator, such as coumarin type dyes represented by formulae I and II, etc. As said leuco dye, amino-substd. triarylmethane type dyes, etc. are used. As a result, the obtained image forming compsn. is enhanced in cross-linking reaction and color developing and color retentive performances of the leuco dye for discriminating exposed areas from unexposed areas without deteriorating photopolymn. sensitivity, that is, extending the exposure time.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1984-286240

DERWENT-WEEK: 198446

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photopolymerisable compsn. for forming picture
image -
contains binder, monomer, initiator, leuco dye
and
cyano:aromatic photoactivator

PATENT-ASSIGNEE: SEKISUI CHEM IND CO LTD[SEKI]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0054709 (March 30, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 59178448 A</u>	October 9, 1984	N/A
005 N/A		
JP 91013580 B	February 22, 1991	N/A
000 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 59178448A	N/A	1983JP-0054709
March 30, 1983		
JP 91013580B	N/A	1983JP-0054709
March 30, 1983		

INT-CL (IPC): C08F002/50, G03C001/68 , G03F007/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59178448A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. contains a binder consisting of a polymeric material,
monomer,
photopolymerisation initiator, leuco dye, and a cyanoaromatic type
photoactivator having different wavelength range for light absorption
to the
initiator.

Pref. leuco dye is an amino-substd. triarylmethane dye. Pref. the
cyanolaromatic cpd. type photoactivator is a coumarin dye. Binder
consists of

acetyl cellulose, methyl polyacrylate, etc. Monomer is
Pentaerythritol
triacrylate, triethyleneglycol diacrylate, etc. Initiator includes
Benzophenone, p,p'-bis(dimethyl-amino) benzophenone, etc.

USE/ADVANTAGE The compsn. is used for the prepn. of a relief printing
plate or
photoresist. A soln. contg. the compsn. in a solvent is applied to a
transparent sheet, which is laminated on the surface for forming a
picture
image of such as a photoresist by hot-melting, and exposed to the
light through
a negative film, etc. Since the leuco dye is activated by the cyano-
aromatic
cpd. type photoactivator and behaves as a coupler to develop colour
in the part
exposed to the light, discrimination of the exposed part from the
unexposed
part is easy. The coloured picture image does not disappear soon
after
exposure unlike conventional spiropyran cpd. The durability of the
coloured
image is sufficiently long. The sensitivity is sufficient,
accordingly, only
short time is necessary for exposure. /0

TITLE-TERMS: PHOTOPOLYMERISE COMPOSITION FORMING PICTURE IMAGE
CONTAIN BIND

MONOMER INITIATE LEUCO DYE CYANO AROMATIC PHOTOACTIVE

DERWENT-CLASS: A89 E24 G06 P83 P84

CPI-CODES: A12-L01; A12-L02B; A12-W07A; E06-A01; E06-F01; E10-B01A;
E10-F02A;

E26-C; G05-A02; G06-D04; G06-D05; G06-F03B; G06-F03D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

D013 D016 D022 D111 G013 G015 G019 G100 H1 H103
H143 J521 L942 M113 M119 M121 M129 M132 M150 M210
M211 M273 M283 M311 M320 M321 M343 M412 M414 M510
M511 M520 M532 M533 M540 M782 M903 Q311 Q318 Q345
R043

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

D012 D014 D022 D120 E600 H1 H103 H141 J5 J521
L1 L142 M1 M116 M210 M212 M273 M282 M320 M412
M512 M520 M530 M540 M782 M903 Q121 Q343 Q345 Q613

R043

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

G010 G013 G019 G100 H103 H142 J5 J581 M1 M121
M131 M150 M210 M211 M273 M280 M283 M320 M414 M510
M520 M532 M540 M782 M903 Q121 Q345 R043

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

D013 D016 D022 D111 G013 G015 G019 G100 H1 H103
H143 J521 L942 M113 M119 M121 M129 M132 M150 M210
M211 M273 M283 M311 M320 M321 M343 M412 M414 M510
M511 M520 M532 M533 M540 M782 M903 Q311 Q318 Q345
R043

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

D012 D014 D022 D120 E600 H1 H103 H141 J5 J521
L1 L142 M1 M116 M210 M212 M273 M282 M320 M412
M512 M520 M530 M540 M782 M903 Q121 Q343 Q345 Q613
R043

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

G010 G013 G019 G100 H103 H142 J5 J581 M1 M121
M131 M150 M210 M211 M273 M280 M283 M320 M414 M510
M520 M532 M540 M782 M903 Q121 Q345 R043

Chemical Indexing M4 *02*

Fragmentation Code

D013 D016 D022 D111 G013 G015 G019 G100 H1 H103
H143 J521 L942 M113 M119 M121 M129 M132 M150 M210
M211 M273 M283 M311 M320 M321 M343 M412 M414 M510
M511 M520 M532 M533 M540 M782 M903 Q311 Q318 Q345
R043 W003 W030

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0994S; 0994U ; 1559S ; 5053U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0036 0206 0231 0493 3004 0535 1170 1233 1977 2066
2068 2079

2092 2804 2805 2813

Multipunch Codes: 014 04- 067 074 076 081 082 130 133 135 137 231 239
252 273

294 347 348 350 353 435 524 546 658 659 660 681 688 691

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984-121763

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1984-213591

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—178448

⑤ Int. Cl.³

G 03 C 1/68

C 08 F 2/50

G 03 F 7/10

識別記号

庁内整理番号

7267—2H

7102—4J

7124—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月9日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 光重合可能な画像形成用組成物

⑯ 特 願 昭58—54709

⑰ 出 願 昭58(1983)3月30日

⑱ 発 明 者 荒木泰彦
尼崎市立花町1丁目19番36号

⑲ 発 明 者 柳沢邦夫

八幡市西山和気11番地の3

⑳ 発 明 者 松扉初

大阪市東淀川区大道南1丁目17
番79号

㉑ 出 願 人 積水化学工業株式会社

大阪市北区西天満2丁目4番4
号

明 細 書

発明の名称

光重合可能な画像形成用組成物

特許請求の範囲

- 1 高分子材料からなるバインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、ロイコ染料、及び光吸収波長域が上記光重合開始剤と異なるシアニ化芳香族化合物型光活性化剤を含有することを特徴とする光重合可能な画像形成用組成物。
- 2 ロイコ染料がアミノ基置換トリアリールメタン系染料である第1項記載の組成物。
- 3 シアニ化芳香族化合物型光活性化剤がクマリン系染料である第1項又は第2項記載の組成物。

発明の詳細な説明

本発明は光重合可能な画像形成用組成物に関する。

従来より高分子材料からなるバインダー、光重合性モノマー及び光重合開始剤や光増感剤などからなる組成物を基材面に塗布したものの表面に陰画等を通して光を当てて映像を結ばせ、光

が当たった部分を重合ないしは架橋させて溶剤に対し不溶化させ、光が当たらない部分を溶出することにより上記映像を現像出来ることが知られており、この原理は版材やプリント配線板の製造に応用されている。

又、上記組成物に例えばロイコ染料等の光発色剤を加えておき、光が当たった部分と当たらなかった部分とを明確に判別出来ることが知られている。

しかしながら、光源として一般に用いられる高圧水銀灯などの紫外線光源を用いて基材上に塗布された組成物の重合ないしは架橋や発色を行わせる場合は、発色剤の存在によって重合ないしは架橋速度が低下し、そのための露光時間を長くしなければならないという欠点があり、これは組成物中の増感剤や重合開始剤などに吸収される光エネルギーが発色と重合ないしは架橋の両方に分割されることに原因するものと推測される。

本発明は上記の如き欠点を解消して、重合ない

しは架橋と同時に発色を生じるがそのために感度が低下して露光時間を長くする必要のない、露光性が良好にして作業性にすぐれ、多重露光に適した画像形成用組成物を提供することを目的としてなされたものである。

すなわち本発明の要旨は、高分子材料からなるバインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、ロイコ染料、及び光吸収波長域が上記光重合開始剤と異なるシアン化芳香族化合物型光活性化剤を含有することの特徴とする光重合可能な画像形成用組成物に存する。

本発明に用いられるバインダーは高分子材料からなるもので、従来より画像形成用組成物のバインダーとして用いられていたものがいずれも用いられることが出来、例えば、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸、メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、ハロゲン化ポリオレフィン等が挙げられる。

又、本発明における光重合性モノマーとしては、

(以下ミヒラケトンと云う)などのP-アミノフェニルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン^βピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルアンスラキノン、2-メチルアンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、2-ターシャリーブチルアンスラキノン、2-アミノアンスラキノン等が挙げられ、これらの多くは、波長が約320~370nmの範囲にある光のエネルギーを吸収することによって、重合開始剤として作用するのである。そしてこれらの光重合開始剤は2種以上を組合せて用いてもよく、とくに、ベンゾフェノンとミヒラケトンの混合物を用いた場合は照射光による重合開始効率にすぐれ、露光時間がより短縮されるので好適である。

又、本発明においてはロイコ染料及び光吸収波長域が上記光重合開始剤と異なるシアン化芳香族化合物型光活性化剤が組合わされて発色剤として用いられる。

光重合開始剤の存在下において、光の照射により活性化されて重合を開始する単量体を指し、そして常圧で100℃以上の沸点を有し、エチレン系末端基を少なくとも1個有している単量体が好適に用いられるのであり、具体的にはベンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリメチレングジアクリレート、ポリメチレングジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のポリアクリレート系又はポリメタクリレート系モノマーやこれらのモノマーがオリゴマー化されたものが好適に用いられる。

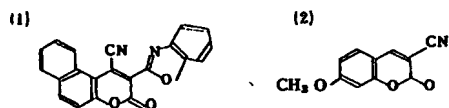
又、本発明に用いられる光重合開始剤は従来公知のものが広く用いられ特に好適にはフェニルケトン系の光重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の具体例としてはベンゾフェノン、P、P'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

即ち、本発明におけるロイコ染料とは、有色の化合物を還元して得られる無色もしくは淡色でかつ後述するシアン化芳香族化合物型光活性化剤により酸化されて発色する染料を言い、大半はアミノ基置換トリアリールメタン系染料のロイコ化合物に属するがこれに限定されるものではない。かかるロイコ染料の具体例としてはロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)メタン等のトリアミノトリフェニルメタンやロイコマラカイトグリーン、ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)フェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)(3,4-ジメトキシフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)(P-ベンジルチオフェニル)メタン、ビス(P-ジ^エチルアミノ-0-トリル)(P-α-メトキシアセトアミドフェニル)メタン等が挙げられる。

そしてこれらロイコ染料は、酸と反応せしめられて塩にされていてもよく、このときの酸とし

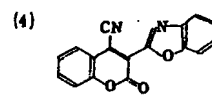
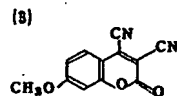
ては塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、磷酸等の
 鉱酸、酢酸、シュウ酸、P-トルエンスルホン
 酸、トリクロロ酢酸等の有機酸、及び塩化亜鉛、
 臭化亜鉛、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素等の水
 素を含有しない炭素のルイス酸等が挙げられる。

本発明における、光吸収波長域が前記光重合開
 始剤と異なるシアニ化芳香族化合物型光活性化
 剤は、主として300nm～600nmの波長域の
 活性光の照射により活性化されて上記ロイコ染
 料を酸化し発色させる作用を有するものである。
 その具体例としては、3-ベンゾチアゾイル
 4-シアノ-7-ジエチルアミノクマリンや構
 造式が次の(1)～(4)で表わされる化合物



波長の差が10nmでもよく、逆に分布が広い場
 合は例えば50nm以上必要であるから、両者は、
 スペクトルのピークの波長及び分布を考慮して、
 前記重合開始剤に主として利用される波長の光
 が上記光活性化剤を活性化し前記ロイコ染料の
 発色にも利用されて組成物の重合硬化を実質的
 に阻害することのない程度の波長域の差がある
 ものが適宜選択されるのである。

本発明組成物を用意するには、前記バインダー、
 光重合性モノマー、光重合開始剤、ロイコ染料
 及び光活性化剤を加え合わせて均一に混合すべ
 きものであるが、通常は合成樹脂やその他の
 材料からなる基板の表面に薄層を形成して用い
 られる関係上、メチルエチルケトンその他の適
 宜な溶剤に混合して基板等に塗布することが可
 能な粘度を有し、溶剤の揮発により乾燥させる
 ことが出来る液状組成物とすることが好ましい。
 又、上記成分の量的関係としては、高分子材料
 からなるバインダー100重量部に対し光重合性
 モノマー10～300重量部、光重合開始剤0.1



等のシアニ基置換クマリン染料、 α -シアノナ
 フタリン、 β -シアノナフタリン等のシアニ基
 置換ナフタリン；9-シアノアントラセン，9，
 10-ジシアノアントラセン等のシアニ基置換
 アントラセン；1-シアノテトラセン，9-シ
 アノフェナンスレン等が挙げられ、特に好適な
 例としてシアノクマリン系染料が挙げられる。
 そして、これらの光活性化剤は、前記光重合開
 始剤の内実際に使用せんとする開始剤と異なる
 光吸収波長域を有するものが選択して使用され
 るのであり、両者の光吸収波長域の差は一般に、
 吸収スペクトルの最高のピークを示す波長の差
 で約20nm以上必要とされる。

但し、上記光活性化剤及び前記重合開始剤の吸
 収スペクトルの分布が共に狭い場合はピークの

～20重量部、ロイコ染料0.01～10重量部、
 より好ましくは0.1～4重量部及び光活性化剤
 0.001～10重量部、より好ましくは0.01
 ～0.1重量部を用いるのがよい。

本発明組成物はレリーフ印刷版の作成やフォト
 レジストの用途に用いられることが出来、通常
 は透明なシート状支持体上に本発明組成物を溶
 剤に溶かした溶液を塗布乾燥させて本発明組成
 物の被膜層を形成させ、これをフォトレジスト
 像等の画像を形成すべき物体の表面に熱融着等
 によって積層し、その上からネガ等を通じて活
 性光を照射して露光部分を感光させ、その後透
 明なシート状支持体が残っている場合は剥離し
 て、未露光部分を溶剤等による除去して現像を
 行い、以後必要に応じてエッチング等を行うや
 り方で用いられる。

そして本発明組成物は、その中に含まれる前記
 シアニ化芳香族化合物型光活性化剤により活性
 化された前記ロイコ染料が発色剤として作用し
 て露光部分が発色するので、露光過程において

露光部分と非露光部分との判別が容易で、多重露光を行う場合や露光状態を確認する場合に非常に便利であり、さらに従来用いられていたスピロピラン化合物の如く、露光後短時間で着色像が消えたりすることなく着色像の持続性がすぐれ作業性において改善されたものである。

又、従来においてロイコ染料系の発色剤が用いられ、¹場合によっては、照射光のエネルギーが組成物の重合と発色の両方に分割されるためと推測されるが重合硬化速度が低下して感度が低下し、より長時間の露光を要したのに比べて、本発明組成物においてはこのような欠点がなく短時間の露光で十分であるので感光性にもすぐれているのである。

以下本発明を実施例にもとづいて説明する。

合成例 1

P-NNジエチルアミノナリチルアルデヒドおよび2-シアノノチルベンゾチアゾールの縮合物である3-ベンゾチアゾイル-7-ジエチルアミノクマリン0.1モルを500mlのジ

メチルホルムアミドに室温で溶解し過剰量の30%シアノ化ナトリウム水溶液を加え混合攪拌したところ、ただちに透明な褐色溶液が得られた。これを8~10℃に冷却し臭素を直接滴下し、生じた沈殿物をろ過、乾燥したところ0.9モルの3-ベンゾチアゾイル-4-シアノ7-ジエチルアミノクマリンが得られた。これは赤色結晶で519nmに光吸収スペクトルの極大を持っていた。

実施例 1

ポリメチルメタクリレート	60g
トリメチロールプロパントリアクリレート	33g
ベンゾフェノン (λ_{max} 330nm)	35g
ミヒラケトン (λ_{max} 370nm)	15g
ロイコクリスタルバイオレット	1.0g
3-ベンゾチアゾイル-4-シアノ7-ジエチルアミノクマリン (λ_{max} 520nm)	0.1g

* λ_{max} は、光吸収スペクトルの最高のピークの波長を表わす。以下同じ。

以上の化合物をメチルエチルケトンに溶解し

て全量を950gとした淡赤色の溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム支持体に乾燥後の厚さが50μとなるように塗布し、被膜を乾燥したのちこれを115℃の温度で銅が被覆されたエポキシガラス繊維板に上記被膜が銅面と接する様に積層した。

次に上記において用意した露光積層板を400W高圧水銀灯から1mの所において、真空槽中でテスト用陰面(21√2階段露光ステップガイド)及びこれと重ならない様にならべておかれたプリント配線回路陰面を経て90ミリジュール/平方センチ(mJ/cm²)の露光を行った。この間20秒であった。露光後フィルム支持体を剥離し、露光層を40秒間1, 1, 1-トリクロロエタン中に浸漬して現像し乾燥した。テスト用陰面による画像においては、9階段画像ガバードに残り、又、プリント配線回路画像における解像力は50μであった。

又、上記現像前、未露光部においては赤色が、プリント回路露光部においては紫色が明瞭に

現出しており(発色吸光度0.5)、異色のコントラストが鮮明で露光検査を行うのに極めて好都合であった。

又、この露光後のプリント回路用基板を一昼夜放置し、翌日現像後エッチングを行いさらに脱膜してプリント回路を形成したが、露光部の発色は脱膜時まで良好に持続していた。

実施例 2

光活性化触媒剤として実施例1において用いられた3-ベンゾチアゾイル-4-シアノ7-ジエチルアミノクマリン0.1gの代りに、9, 10-ジシアノアントラセン(λ_{max} 400nm)0.01gを用いたこと以外は実施例1と同様にして、テスト用陰面を用いた現像及びプリント配線回路の作成を行った。その結果は、露光部の硬化の程度、解像力、発色の程度及び発色持続性がいずれも実施例1と同様であることが認められた。

実施例 3

ポリメチルメタクリレート	60g
--------------	-----

トリメチロールプロパンアクリレート	33g
ベンゾフェノン (λ_{\max} 330 nm)	3.5g
ミヒラーケトン (λ_{\max} 370 nm)	0.5g
ロイコマラカイトグリーン	1.0g
9-シアノフェナンスレン	0.02g

以上の化合物をメチルエチルケトンに溶解して全量が300gとした溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム支持体に乾燥後の厚さが25 μ となるように塗布し、被膜を乾燥したのち、実施例1と同様にして感光性樹脂板を用意し、さらに実施例1と同様にしてテスト用陰画を用いた現像及びプリント配線回路の作成を行った。

その結果露光部の硬化の程度は実施例1と同様であり、プリント配線画像における解像力は40 μ であった。又上記現像前において、未露光部は無色でありプリント回路露光部においては緑色が明瞭に現出しており、発色の程度(吸光度0.5)及び発色持続性も実施例1同様、良好であった。

第 1 表

		比 較 例				
		1	2	3	4	5
配合割合 (重量部)	ポリメチルメタクリレート	60	60	60	60	60
	トリメチロールプロパントリ アクリレート	33	33	33	33	33
	ベンゾフェノン	35	35	35		35
	ミヒラーケトン	1.5	1.5		3.5	1.5
	発色剤					
	イミダゾリル二量体 ^{注1)}		1	1	1	
	ロイコクリスタルバイオ レット ^{注2)}		1	1	1	
性 能	8'-メトキシ誘導体 ^{注2)}					1
	90 mJ/cm ² 照射時の 硬化の程度 ^{注3)}	9	5	2	1	9
	発色吸光度	—	0.3	0.3	0.3	0.1
	発色持続性	—	良	良	良	不良

注1): 2-(0-クロロフェニル)-4,5ジメトキシフェ
ニルイミダゾリル二量体を意味する。

比較例 1 ~ 5

第1表の比較例1~5の夫々の欄に示される材料を用いて、実施例1と同様にして感光性樹脂板を用意し、さらに実施例1と同様にして露光及び現像を行った。その結果は第1表に示される通りであった。

又解像力については比較例1は約200 μ であり、比較例2, 3はそれ以上に不良であった。

(以下余白)

注2): 1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシ
ベンゾビリルスピランを意味する。

注3): 実施例1と同様にテスト用陰画(21 $\sqrt{2}$ 段階露光
ステップガイド)を経て90 mJ/cm²の露光を行っ
たものを実施例1と同様にして現像し、ボードに残
った画像の段階数を表示した。(なお、実施例1の
硬化の程度は9である。)

特 許 出 願 人

積水化学工業株式会社

代表者 藤 沼 基 利